УДК 621.373

МАССОПЕРЕНОС ПЕРВОНАЧАЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПРИМЕСИ В МАТЕРИАЛАХ ПРИ МНОГОКРАТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

А.В. Петров, Н.М. Полковникова, А.И. Рябчиков, В.В. Сохорева,
И.Б. Степанов, В.К. Струц, Ю.П. Усов, И.А. Шулепов

НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете
E-mail: petrov@npi.tpu.ru

Приводятся результаты экспериментальных исследований закономерностей массопереноса в системах Ti-Si, Ti-Fe при многократных чередующихся процессах "ионная имплантация – облучение мощным ионным пучком" с удельным энерговкладом ≤2,0 Дж/см^2. Проведен анализ конечного состояния поверхности образцов; особое внимание уделено выбору режимов обработки, обеспечивающих увеличение глубины внедрения имплантированной примеси и улучшение морфологии поверхности.

1. Введение

Одно из перспективных направлений модификации материалов связано с формированием глубоколегированных слоев с заданными физико-механическими свойствами. Для этих целей в последнее время интенсивно исследуются различные виды комбинированных воздействий. Большими потенциальными возможностями обладает метод, в котором поверхность материала последовательно подвергается ионной имплантации и импульсному облучению мощным ионным пучком (МИП) в различных сочетаниях. В этом случае энергетические воздействия МИП используются для интенсификации процессов массопереноса, приводящих к увеличению глубины внедрения первоначально имплантированной примеси, и создания новых структурно-фазовых состояний. Сверхбыстрый нагрев приповерхностных слоев под действием МИП вплоть до фазы расплава с последующим охлаждением со скоростями ~$10^8...10^{11}$ К·с$^{-1}$ [1, 2] в сочетании с высокими градиентами температур ~$10^6...10^7$ К·см$^{-1}$ и давлений, определяют в совокупности принципиальные отличия условий протекания вышеуказанных процессов в сравнении с традиционными методами ионно-лучевой и ионно-плазменной модификации материалов.

Преимущества ионной имплантации, такие как управление дозой, внедрение широкого диапазона химических элементов и отсутствие термодинамических ограничений в легировании, хорошо известны. Новые возможности для высокоскоростного и высокодозного легирования, важные применительно к металлическим материалам, появились в связи с разработкой высокопроизводительных вакуумно-дуговых имплантеров [3–5], короткоимпульсных имплантеров на основе МИП [6, 7], а также методик снижения эффектов распыления поверхности [8, 9], ограничивающих внедренную дозу. Использование обработки МИП в дополнение к ионной имплантации сохраняет ее вышеперечисленные преимущества и в то же время расширяет возможности управления элементным и фазовым составом поверхностных слоев и существенного изменения многих эксплуатационных свойств материалов и изделий.

Массоперенос в бинарных структурах пленка-подложка и перераспределение элементов в поверхностных слоях сложных по составу металлов (в том числе в условиях насыщения газами из остаточной атмосферы) под действием МИП рассматривались во многих работах, например, обзор в [10]. Случай же МИП-индуцированного массопереноса имплантированной примеси привлек меньше внимания. Возможность увеличения глубины легирования вводимой примеси при небольшом числе (от 1 до 3) воздействий МИП ранее была продемонстрирована в [11–13]. В данной работе предприняты исследования закономерностей массопереноса при многократно чередующихся процессах "ионная имплантация – облучение МИП" при энерговкладах за импульс ≤2,0 Дж/см^2. Диапазон плотности энергии МИП ограничен значимым испарением поверхностного слоя в сравнении с глубиной имплантации ≤0,1 мкм. В то же время выбор условий облучения МИП важен для конечного состояния поверхности, определяющей многие свойства материалов. Характер изменения мор-

фологии поверхности (уменьшение размера зерен, шероховатости, кратерообразование) и структурные превращения являются функцией материала, используемой установки, характеристик излучения (энергия и сорт ионов, флюенс и т.д.). Это предопределило целесообразность исследования морфологии поверхности ряда металлов при многократном (≤20 раз) облучении МИП с вышеприведенными заданными параметрами.

2. Экспериментальные условия и методы исследований

Облучение образцов проводилось на комбинированной установке [9], включающей имплантер серии "Радуга" и источник МИП (H^+, C^+, 500 кэВ, 100 нс). Исследования массопереноса первоначально имплантированной примеси при облучении МИП были проведены для случая имплантации Ti в образцы из Si и α-Fe. Экспериментальная процедура состояла в следующем. После импульсно-периодической имплантации Ti (Ti^{+n}, n=1–3, 50 кэВ, 400 мкс, f≈50 Гц) с дозой ~$1\cdot10^{17}$ ион/см^2 образцы подвергались облучению МИП двумя импульсами с заданной плотностью энергии. Затем процедура вновь повторялась. Использовались до восьми таких чередующихся процессов, проводимых в одной технологической операции. Условия облучения МИП были определены по результатам исследования морфологии поверхностей при многократном облучении образцов из Al и нержавеющей стали 12Х18Н10Т, склонной к образованию кратеров при воздействии различных видов излучения. Образцы размером 10×10 мм подвергались шлифовке и полировке с последующим разделением в группы по классу обработки в диапазоне шероховатости R_z ≈ 0,1...1,0 мкм.

Для исследования морфологии поверхности образцов применялись оптические микроскопы Фом-2-16 и МИМ-11, сканирующий зондовый микроскоп модели P7LS с чувствительностью 2 нм. Состояние и анализ поверхности проводился по участку размером ~ 37,1×38,3 мкм.

Для определения элементного состава поверхностных слоев и координатного распределения концентрации элементов использовался метод резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1,5 МэВ и метод электронной Оже-спектроскопии.

Рабочее давление при проведении экспериментов составляло $P \approx 7\cdot10^{-4}$ Па и создавалось криогенной системой откачки.

3. Результаты и обсуждение

Существенному улучшению состояния поверхности соответствовали верхние пороги по удельному энерговкладу МИП ~0,8...1,0 Дж/см^2 для Al и ~1,5...1,8 Дж/см^2 для нержавеющей стали. При этом для Al с увеличением числа импульсов облучения МИП (≤20) наблюдалось уменьшение шероховатости поверхности до R_z ~0,08...0,1 мкм. Изменение же морфологии поверхности нержавеющей стали зависело от начального класса обработки. При начальной R_z ~1 мкм происходило уменьшение шероховатости, быстрое снижение которой уже при небольшом числе импульсов облучения (рис. 1) сменялось медленной стабилизацией на уровне R_z ≈ 0,3...0,4 мкм при их дальнейшем увеличении. Напротив, при начальной R_z ~0,1 мкм наблюдался рост шероховатости примерно до того же уровня.

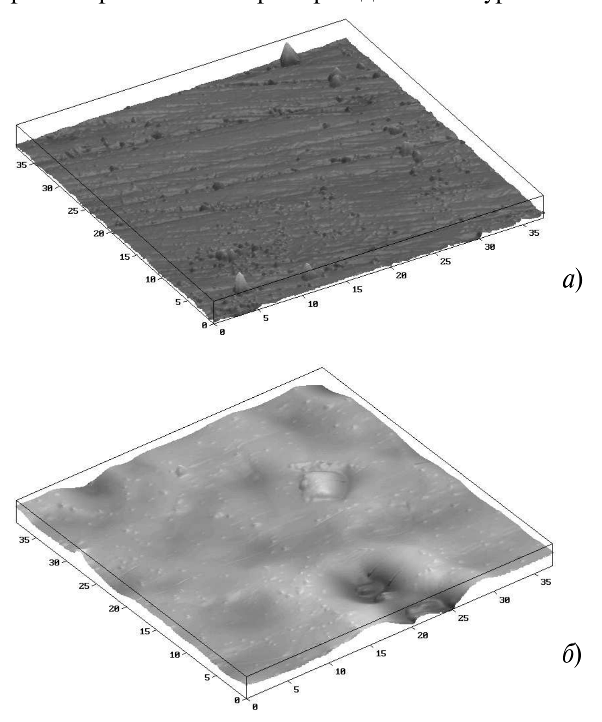


Рис. 1. *Образец нержавеющей стали 12Х18Н10Т до облучения мощным ионным пучком – а) и после б). Плотность энергии – 1,4 Дж/см^2, 3 импульса*

Особенностью топографии поверхности образцов из нержавеющей стали является возникновение кратеров, определяющих изменение шероховатости. Наблюдалась корреляция раннего возникновения кратеров с увеличением толщины нарушенного слоя и ухудшения его качества при начальной обработке, а также с наличием в поверхностном слое примесных включений в виде карбидов, окислов и абразивных материалов. Небольшое число одиночных или образующихся группами кратеров имеют четкую форму со средним диаметром 80 мкм с выступающими в центре зернами ~40 мкм (рис. 2). На вершинах зерен и по межзеренным границам наблюдаются мелкие вкрапления размером ≤3 мкм, имеющие элементный состав, обогащенный примесями (C, O): C – 3,8 %; Cr – 13,0 %; Ni – 8,4 %; Ti – 6,4 %; O – 6,5 %; Fe – 61,9 %.

Концентрации элементов в поверхностном слое до облучения, определенные методом электронной Оже-спектроскопии на глубине 20 нм для стали 12Х18Н10Т составляли: C – 0,5 %; Cr – 16,5 %; Ni – 9,2 %; Ti – 1,8 %; O – 0,8 % и отличались от их средних значений в объеме материала C – 0,12 %; Cr – 17...19 %; Ni – 8,0...9,5 %; Ti – 0,6 %. Посколь-

ку метод электронной Оже-спектроскопии является поверхностно-чувствительным, то превышение концентрации Ti, O, C над средними значениями в матрице можно объяснить тем, что эти элементы располагаются по границам зерен.

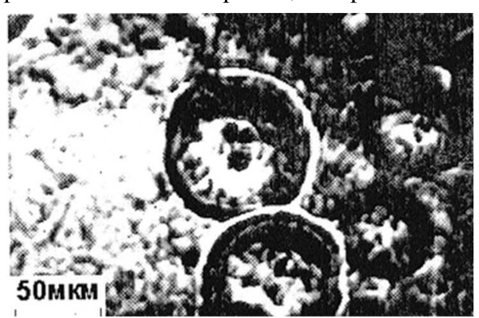


Рис. 2. *Поверхность образца из нержавеющей стали после облучения мощным ионным пучком одним импульсом с плотностью энергии 1,5 Дж/см²*

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что особенности образования и топологии кратеров на образцах из нержавеющей стали в значительной степени определяются сегрегацией примесей в межзеренных областях, происходящей в процессе рекристаллизации металла.

Поскольку удельная теплоемкость, теплопроводность, теплота испарения и плотность примесей (карбидов, окислов, абразивных материалов и других микровключений), как правило, меньше, чем у металлов, то кинетика их нагрева оказывается существенно более высокой. Поэтому даже при однородном облучении на поверхности на поверхности возникают локальные участки преимущественного разогрева, плавления и испарения (учитывая экспоненциальную зависимость скорости испарения от теплоты испарения), приводящие к возникновению кратеров. С каждым импульсом облучения МИП происходит очистка поверхности от примесей и число кратеров сокращается. Скорость этого процесса, в свою очередь, зависит от начального количества летучих элементов в поверхностном слое.

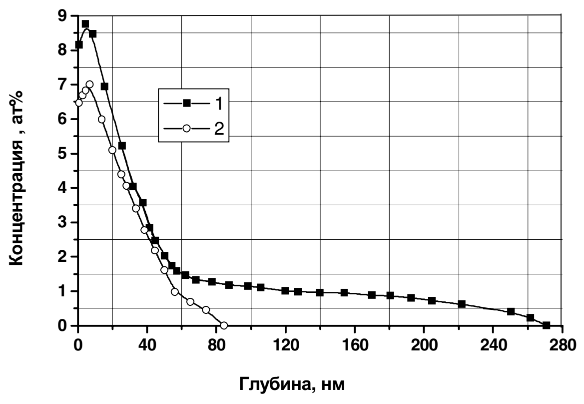


Рис. 3. *Распределение концентраций элементов по глубине образца из Si: 1) после 4-х чередующихся процессов имплантации Ti (10^{17} ион/см²) — облучение МИП (~1,6 Дж/см², 2 импульса); 2) после имплантации Ti, доза ~10^{17} ион/см²*

Результаты изменения морфологии поверхности были приняты во внимание при проведении исследований массопереноса имплантированной примеси. Использованные режимы облучения (флюенс МИП, число импульсов облучения) во всех случаях приводили к конечной шероховатости поверхности образцов в пределах $R_z \approx 0,1...0,2$ мкм.

На рис. 3 приведены концентрационные профили Ti для системы Ti-Si, полученные методом резерфордовского обратного рассеяния, и условия облучения. Видно, что после 4 процессов имплантация-облучение МИП накопление вводимой примеси сопровождается увеличением глубины проникновения до ~270 нм, по сравнению с начальной ~ 90 нм, и формированием пологого профиля концентрации Ti. Для системы Ti-Fe (рис. 4) после 4-х проведенных процессов глубина диффузии Ti составила ~75 нм, а после 8-ми аналогичных процессов достигла ~155 нм и более чем в 5 раз превышает начальную после первой имплантации.

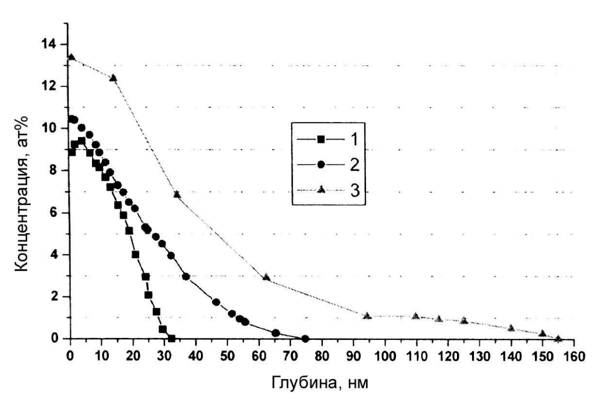


Рис. 4. *Распределение концентраций элементов по глубине образца из α-Fe:1) после имплантации Ti, доза ~10^{17} ион/см²; 2) после 4-х чередующихся процессов имплантации Ti (10^{17} ион/см²) — облучение МИП (~1,8 Дж/см², 2 импульса); 3) после 8-и чередующихся процессов*

Особенностью массопереноса является почти линейный рост глубины внедрения титана с увеличением числа импульсов облучения МИП как для системы Ti-Fe, так и для Ti-Si. В то же время глубина залегания примеси остается меньше расчетной толщины расплавленного слоя [12], аналогично экспериментам [11, 12] с малым числом облучений МИП. Такой характер миграции атомов примеси обусловлен уменьшением времени существования жидкой фазы с удалением от поверхности и снижением градиента концентрации диффузанта на фронте распределения, определяющих процесс диффузии. Следует отметить рост концентрации имплантированной примеси вблизи поверхности, что объясняется увеличением эрозионной стойкости поверхности, т.е. уменьшением коэффициента распыления после воздействия МИП [9] для последующей имплантации примеси. Таким образом, становится возможным управлять темпом диффузии, глубиной залегания и накоплением вводимой

примеси варьированием флюенса пучка, числом импульсов и комбинированием процессов имплантация-облучение МИП.

4. Заключение

Проведены исследования метода глубокого легирования, основанного на многократной, чередующейся обработке поверхности материала ионной имплантацией и импульсным облучением МИП с малым удельным энерговкладом (≤2 Дж/см²). На примере систем Ti-Si и Ti-Fe показана возможность управления глубиной внедрения и накоплением вводимой примеси при высоком качестве конечного состояния поверхности. Характерной особенностью массопереноса является почти линейный рост глубины внедрения диффузанта с увеличением (до 16 в экспериментах) общего числа импульсов облучения МИП. Показано, что использование метода позволило увеличить глубину диффузии Ti в системе Ti-Fe более чем в 5 раз по сравнению с начальной после первой имплантации. В то же время глубина проникновения примеси остается меньше расчетной толщины расплавленного слоя, масштаб которой для используемых параметров МИП составляет ~1 мкм. Это указывает на возможность значительного увеличения глубины легирования, вводимой при имплантации примеси, при дальнейшем увеличении общего числа импульсов облучения МИП. В этом случае такой процесс загонки примеси может хорошо сочетаться с короткоимпульсной имплантацией на основе МИП в сопровождении тепловых воздействий. В экспериментах по массопереносу режимы облучения МИП были оптимизированы по результатам исследования морфологии поверхности Al и нержавеющей стали 12Х18Н10Т при многократных (<20) воздействиях. Верхние пороги по удельному энерговкладу МИП, соответствующие существенному улучшению конечного состояния поверхности, ограничивались кратерообразованием, интенсивность протекания которого наиболее велика для нержавеющей стали. Установлено, что физической основой привязки кратеров на нержавеющей стали является наличие примесей, концентрирующихся в межзеренных областях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (Грант ТО 2 07.5 708).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н., Кривобоков В.П. Миграция атомов в металлах под действием сильноточных наносекундных ионных пучков // Журнал технической физики. – 1988. – Т. 58. – № 10 – С. 2002–2009.
2. Кривобоков В.П., Пащенко О.В., Сапульская Г.А. Исследование механизмов интенсивного переноса атомов в веществе, облучаемом мощными наносекундными пучками заряженных частиц // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64. – № 5. – С. 37–42.
3. Бугаев С.П., Окс Е.М., Щанин П.М., Юшков Г.Ю. Титан – источник газовых и металлических ионов на основе контрагированного разряда и вакуумной дуги // Известия вузов. Физика. – 1994. – № 3. – С. 53–65.
4. Brown I.G., Anders A., Anders S., Dickinson M.R., MacGill R.A., Oks E.M. Recent advances in vacuum arc ion sources // Surface and Coatings Technology. – 1996. – V. 84. – № 3 – P. 550.
5. Рябчиков А.И., Дектярев С.В., Степанов И.Б. Источники "Радуга" и методы импульсно-периодической ионно-лучевой и ионно-плазменной обработки материалов // Известия вузов. Физика. – 1998. – № 4. – С. 193–207.
6. Petrov A., Polkovnikova N., Tolmacheva V., Matvienko V., Shlapakovski A. Formation of high power ion beams in the magnetically insulated diode with the induction gas breakdown-based anode plasma source // 6th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, 2002, Conference Program. – P. 8.
7. Ремнев Г.Е, Исаков И.Ф., Опекунов М.С., Матвиенко В.М. Источники мощных ионных пучков для практического применения // Известия вузов. Физика. – 1998. – № 4. – С. 92–111.
8. Арзубов Н.М., Дектярев С.В., Рябчиков А.И. Источник "Радуга-2" для формирования управляемых по составу многоэлементных потоков ионов // Приборы и техника эксперимента. – 1991. – № 1. – С. 171–173.
9. Petrov A.V., Ryabchikov A.I., Stepanov I.B. et al. Research on materials surface layers element structure formation under combined treatment with pulsed ion beams of different powers // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 158 – № 1 – P. 170.
10. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – № 11. – С. 1243–1271.
11. Petrov A.V, Ryabchikov A.I., Stepanov I.B. et al. Processes of Material Surface Modification under Combined Treatment by Pulsed Ion Beams of Different Power and Plasma Flows // Proc. 5th Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, 2000. – P. 97–99.
12. Баязитов Р.М., Баталов Р.И., Галяутдинов М.Ф. и др. Сравнительный анализ структурных свойств светоизлучающих пленок β-$FeSi_2$ на Si, сформированных мощными ионными и лазерными пучками // Труды 6 Междунар. конф. по модификации свойств материалов пучками частиц и плазменными потоками. – Томск, 2002. – С. 420–423.
13. Poleshenko K.N., Remnev G.E., Ivanov Y.F. et al. Combined tool hard alloy modification using high-power ion beams // Proc. 5th Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, Russia, 2000. – P. 279–282.